

(10)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62241939 A**

(43) Date of publication of application: 22 . 10 . 87

(51) Int. Cl. **C08L 23/02**  
**C08J 3/20**  
**C08J 5/00**  
**C08K 3/34**  
**D01F 6/46**  
**// D06M 21/00**

(21) Application number: 61084042

(22) Date of filing: 14 . 04 . 86

(71) Applicant: **SHINAGAWA NENRYO**  
**KK KANEBO LTD HAGIWARA**  
**GOKEN:KK**

(72) Inventor: **HAGIWARA ZENJI**  
**YAMAMOTO TATSUO**  
**UCHIDA SHINJI**  
**NAKAYAMA ICHIRO**  
**ANDO SATOSHI**

(54) **POLYOLEFIN RESIN MOLDING HAVING**  
**ANTIBACTERIAL AND ANTIFUNGAL ACTIVITIES**  
**AND PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the titled molding having excellent antibacterial and antifungal activities, by heat-treating a mixture of a polyolefin resin and specified fine powder of activated zeolite.

**CONSTITUTION:** 0.01% (on a dry basis) to a saturation amount of at least one metal (a) having a germicidal activity, selected from among silver, copper, zinc and

tin is incorporated in porous zeolite (b) having a high surface area and an ion exchange capacity of not lower than 1meq/g on a dry basis, and the mixture is activated by heating to obtain an activated fine zeolite powder (B) having a water content of not higher than 5% and an average particle size of not larger than 10 $\mu$ m. A polyolefin resin (A) (e.g., PE) is mixed with the component B to obtain a mixture having an antibacterial zeolite content of 0.05% on a dry basis. The mixture is treated at 300°C or lower to disperse the component B in the component A.

**COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-241939

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月22日

C 08 L 23/02  
C 08 J 3/20  
5/00

K E F  
C E S  
C E S

6609-4J  
Z-8115-4F  
7258-4F

※審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 抗菌ならびに防カビ能を有するポリオレフィン系樹脂成形体及びその製造方法

⑯ 特 願 昭61-84042

⑰ 出 願 昭61(1986)4月14日

⑱ 発 明 者 萩 原 善 次 草津市橋岡町3番地の2  
⑲ 発 明 者 山 本 達 雄 稲沢市北島町神明前1-25  
⑳ 発 明 者 内 田 真 志 名古屋市名東区牧の原2-901 第三神丘ビル303  
㉑ 発 明 者 中 山 一 郎 名古屋市名東区牧の原2-901 第三神丘ビル102  
㉒ 発 明 者 安 藤 聡 大阪市城東区鳴野西5の1の2の604  
㉓ 出 願 人 品川燃料株式会社 東京都港区海岸1丁目4番22号  
㉔ 出 願 人 縫 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号  
㉕ 出 願 人 株式会社萩原技研 草津市橋岡町3番地の2  
㉖ 代 理 人 弁理士 松井 光夫  
最終頁に続く

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

1. 発明の名称

抗菌ならびに防カビ能を有する  
ポリオレフィン系樹脂成形体及び  
その製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1) 殺菌作用を有する金属を保持したゼオライトを少なくとも0.05% (無水基準) 含有してなる抗菌ならびに防カビ能を有するポリオレフィン系樹脂成形体。
- 2) 殺菌作用を有する金属として銀、銅、亜鉛、錫の金属群より選ばれた1種または2種以上の金属をイオン状態で保持しているゼオライトを含有してなる特許請求の範囲第1項記載の抗菌ならびに防カビ能を有するポリオレフィン系樹脂成形体。
- 3) ゼオライト中の殺菌作用を有する金属の総量が0.01% (無水基準) から飽和量の範囲にある特許請求の範囲第1項又は第2項記載のポ

リオレフィン系樹脂成形体。

- 4) ゼオライトが1 meq/g (無水基準) 以上のイオン交換容量を持つものである特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか一つに記載のポリオレフィン系樹脂成形体。
- 5) ゼオライトが平均粒子径10μm以下の活性化ゼオライトである特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか一つに記載のポリオレフィン系樹脂成形体。
- 6) ポリオレフィン系樹脂がポリエチレンまたはポリプロピレンである特許請求の範囲第1項～第5項のいずれか一つに記載の高分子成形体。
- 7) イオン交換容量が1 meq/g (無水基準) 以上のゼオライトに殺菌性を有する金属を保持させてからこれを加熱活性化して含有水分を5%以下とし、かつその平均粒子径を10μm以下に調整して得たゼオライト活性化微粉末とポリオレフィン系樹脂とを、抗菌性ゼオライトの含有量が混合物中少なくとも0.05% (無水基準) になるような適当な割合で混合し、次いで得られた混

合物を300℃以下の温度域で処理して該ゼオライトをポリオレフィン系樹脂中に分散させる工程を含む、抗菌ならびに防カビ能を有するポリオレフィン系樹脂成形体を製造する方法。

- 8) ポリオレフィン系樹脂がポリエチレンまたはポリプロピレンである特許請求の範囲第7項記載の抗菌ならびに防カビ能を有する高分子成形体を製造する方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は抗菌ならびに防カビ能を有するポリオレフィン成形体及びその製造方法に関する。さらに詳しくは本発明は殺菌作用を有する金属を保持したゼオライトを含有してなる抗菌ならびに防カビ機能を有するポリオレフィン成形体及びその製造方法に関するものである。

#### 〔従来の技術及びその問題点〕

一般にプラスチック類はカビや細菌のような微生物に対して高い抵抗性を有する材料と信じられてきたが、これは今や伝説に過ぎない。現在まで

にプラスチックの微生物による被害の実例が各方面から数多く報告されている。これがため特定のプラスチックの用途ではこれの防カビ処理が仕様に入っている現状である。プラスチックには可塑剤、安定剤、充填剤、酸化防止剤紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、改質材、配合剤等が添加されている。またプラスチックの成形加工の段階では滑剤、酸化防止剤、展延剤、離型剤等の助剤や添加剤等が必要に応じて使用される。上記の添加物の故に多くのプラスチック成形体は微生物による攻撃を受けて劣化しやすい。

ポリエチレン(PE)には、LDPEないしHDPEのタイプがあり、これらは物性が優れているために汎用樹脂として広い分野で使用されている。PEの成形性、機械強度、ならびに物理化学的性質の改良はPEの分子量、分子量分布、または密度等をかえたり、または添加剤の使用により行われている。PE成形材料として配合、MI、密度、分子量分布等のことなる各種の品質のものが現在市販されており、これの押出し、射出成形

等には滑剤が流動性を円滑にするため使用されるのが通例である。例えばフィルムグレードのPEには殆んど滑剤が含まれている。インフレーション法によってPEフィルムを具体的に製造する際にはアミド系滑剤や、ポリエチレンワックス、ステアリン酸塩等の滑剤が使用されている。ところで前述のPE用の添加剤や滑剤は微生物により攻撃されやすい欠点がある。本発明者等は市販の各種のLDPEないしHDPE(粉末、粒状、ペレット)を入手してこれらを成形して成形体のカビ抵抗性試験をASTM G-21の方法に準拠して実施したところ、カビの発育が何れの成形体について確認された。

また周知の如くポリプロピレン(PP)は、その比重が0.90～0.91で汎用樹脂中で最も軽く、各種の形状に成形加工が可能である。PP成形材料中には脂肪族、誘導体、融点の比較的高いワックス等が滑剤またはスリッパ剤として添加されたり、またPPの成形加工性や加熱成形性の改良のために、高分子体が使用される。さらにPP成形

物の表面特性を改良する目的でポリマーブレンドが行われている。ところで前記のPP用の添加物は微生物による被害を受けやすい欠点がある。本発明者等は市販の(粉末、粒状、およびペレット状のPP材料)を入手して成形し、これらの成形体のカビ抵抗性試験をASTM G-21の方法に準拠して実施したところ、カビの発育が何れのPP成形体についても明らかに確認された。

かかるカビの発育を極力防止して被害を最少にするためにPE、PPなどのポリオレフィンに適した抗菌剤について鋭意検討を加えた結果無機系の抗菌性ゼオライトを含有してなるポリオレフィン成形体は公知の有機系の抗菌剤を含むポリオレフィン成形体に比較して、多くの特徴及び利点があり、防カビ能もより優れていることを見出した。さらに上記の抗菌ゼオライトを含有してなるポリオレフィンは真菌(カビ類)のみならず、一般の細菌についても抗菌力が市販の有機系抗菌剤より大きく、かつ長期間にわたり、効果が持続されることを見出して本発明に到達した。

## 〔発明の構成〕

すなわち本発明は、殺菌作用を有する金属を保持したゼオライトを少なくとも0.05%（無水基準）含有してなる抗菌ならびに防カビ能を有するポリオレフィン系樹脂成形体を提供する。

本発明において、ポリオレフィン系樹脂としては、典型的にはポリエチレン（PE）及びポリプロピレン（PP）を挙げることができる。PEは低密度PE（比重0.91～0.92）、中密度PE（比重0.92～0.94）、高密度PP（比重0.94～0.97）、または超高密度PE（分子量>100万）のいずれの品質のものでも差支えない。

これらのポリオレフィン中に占める殺菌作用を有する金属を保持しているゼオライト（以下、抗菌性ゼオライトということがある）の含有量は少なくとも0.05%（無水基準）であることが、好ましい抗菌ならびに防カビ効果を発揮する上に望ましいことである。具体的に本発明のポリオレフィン成形体中に占める抗菌ゼオライトの含有量は通常0.03～10%が望ましい範囲であり、最も好ま

しい範囲は0.05～5%である、即ち後者の範囲内の抗菌性ゼオライトの含有量では、そのポリオレフィン内への分散が良好に行われた場合に、ポリオレフィン成形体自体の物性、強度等に悪影響を与えて劣化をきたすことがなく、且つその抗菌、防カビ機能が十分に持続される。本発明で抗菌性金属の保持母体に適したゼオライトはイオン交換容量が1 meq/g（無水基準）以上で且つ比表面積の大きい多孔質なものが好ましく、例えば合成品としてはA型、X型、またはY型ゼオライト、合成モルデナイト、ハイシリカゼオライト等が使用好適なゼオライトとして例示され、一方、天然品としてはモルデナイト、クリノプチロライト、チャバサイト等が好適なゼオライトとして例示される。前記のゼオライトはポリオレフィン高分子体に含有されるので出来るだけ粒子径の小さな粉状品が適しており、平均粒子径（ $D_{av}$ ）10 $\mu m$ 以下の活性化ゼオライト粉末がポリオレフィンへの均一分散に好適である。上記の粉末は出来るだけ2次凝集の少ないものがより好ましい。本

発明で使用するゼオライト母体の陽イオン交換容量は大きいものが望まれるが、少なくとも上記の値が1 meq/g（無水基準）以上であってイオン交換速度の大きいものが望まれる。かかる特性を有するゼオライトを使用することにより抗菌金属イオンの単独または複数以上の保持量をイオン交換法により任意に調節して所定の性能を有する抗菌ゼオライトを調製することが容易に可能である。

本発明に於ては殺菌作用を有する金属としては銀（1価）、銅（1または2価）、亜鉛（2価）、錫（2または4価）の金属群より選ばれた1種または2種以上の金属をイオン状態で保持しているゼオライトがポリオレフィン成形体に均一な分散状態で含有されており、これがために抗菌ならびに防カビ機能が、成形体全般にわたって強力に発揮されるように構成されている。本発明で使用するゼオライト中の殺菌作用を有する金属の総量即ち抗菌性ゼオライト中の抗菌金属の総量は、一般的に言って、0.01%（無水基準）から飽和量（飽和量とは使用するゼオライトのイオン交換容

量の飽和値）の範囲のものが望ましい。上記範囲の抗菌性ゼオライトを含む本発明の各種のポリオレフィン成形体は、一般細菌や真菌（カビ類）に対して十分な抗菌効果を発揮することが、抗菌力の評価試験により認められた。さらに本発明の各種の形状のポリオレフィン成形体よりの抗菌金属イオンの溶出や離脱は極めて僅少であり、従って本成形体自身の毒性も極めて小さい特徴があるので、後述の如き、各種の応用が期待される。

本発明の抗菌ならびに防カビ能を有するポリオレフィン成形体の製造方法の要旨は下記の如くである。陽イオン交換容量が1 meq/g（無水基準）以上のゼオライトに殺菌作用を有する金属として銀（1価）、銅（1または2価）、亜鉛（2価）、錫（2または4価）の金属群より選ばれた1種または2種以上の金属をイオン状態で保持させてから、これを加熱活性化して、その水分を5%以下とし、かつその $D_{av}$ （平均粒子径）を10 $\mu m$ 以下に調整して得たゼオライト活性化微粉末とポリオレフィンとを、抗菌性ゼオライトの含有量が

混合物中少くとも 0.05 % (無水基準) になるような量比で混合し、次いで得られた混合物を 300℃以下の温度域で処理して該ゼオライトをポリオレフィン中に分散させる。ここで、抗菌性活性化ゼオライト微粉末と少量のポリオレフィンを加熱下に混和して、予めゼオライト/樹脂分散物を作り、次にこれを残りのポリオレフィンと混合・加熱する二段階法を行うことも本発明の一態様として可能である。

本発明の成形体の製造に際して使用する抗菌性ゼオライトは前述の如く特定されたものであって、これは予め加熱活性化して少なくとも含水率を 5 % 以下に抑制することが好ましい。含水率が上記の値より多い場合は圧縮成形、射出成形、真空成形、押出成形などでパイプ類、長尺製品等、あるいは各種容器、シート、スリーブ、パッキング、フィルム、繊維を、またインフレーションまたはTダイ成形法でフィルム製品を製造する際に、昇温にともない気泡の発生等により成形体に亀裂や割れ、穴、変色等が生じたりして欠陥品が出来る

異なるが、300℃以下の温度域の処理が好適である。

本発明により、抗菌ならびに防カビの機能を有する各種のポリオレフィン成形体を得られる。例えば抗菌性を有する日用品としてポリエチレン製のコップ類、文房具、玩具、モノフィラメントや紐(センイ)、包装用のフィルム、テープ、シート、ネット、パイプ等、またポリプロピレン製のパッキング、フィルム、モノフィラメント(繊維)、薬品用容器、その他の目的の容器、シート、板等が容易に得られるので抗菌を必要とする分野で広汎な用途が期待される。

本発明の抗菌ならびに防カビ性を有するポリオレフィン成形体の主な特徴や利点を要約すれば下記の如くである。

- (a) 無機系の抗菌ゼオライト含有成形体であるのでこれの劣化や性能低下が全く起らない。
- (b) 抗菌剤の溶出や揮発にもとづく損失は無視しうる程小さい。
- (c) 一般細菌やカビ類に対して優れた抗菌効果

おそれがある。加熱は電気炉を使用して行い、抗菌性ゼオライトの種類により異なるが通常の場合 250℃～500℃(空気雰囲気)の加熱または減圧加熱(150℃～350℃)を実施することにより、容易に 5 % 以下の含水率に低下させることが可能である。加熱活性化された抗菌ゼオライト粉末をポリオレフィン樹脂と混合する前に、予めその Dav を 10 μm 以下に調整し、ポリオレフィン中での 2 次凝集を極力防止して分散を良好ならしめる必要がある。これは加熱活性化された抗菌ゼオライトを解砕するか、または粉砕することにより容易に達成される。かかる調整された抗菌ゼオライトは、混合物において少くとも 0.05 % (無水ゼオライトとして計算して) となるような量比で粉末、粒子、またはペレット等の形状の各種のポリオレフィン樹脂と 300℃以下の温度域で処理されて均一に分散されてから各種の形状に成形される。上記のポリオレフィン素材中には、既述のような助剤や添加剤等が含まれていても勿論差支えない。処理温度はポリオレフィン素材の種類により多少

を長期間に亘って持続する利点。

- (d) 毒性は極めて少なく殆んど無害である。
- (e) 本ポリオレフィン成形体自体への抗菌力の付与ばかりでなく、これと接触する雰囲気(気相、液相)の抗菌や殺菌にも効果がある。
- (f) 所定の抗菌効果をあげるためにポリオレフィン成形体中の抗菌ゼオライトの使用量は少量ですむ。
- (g) 本抗菌剤は熱的に安定であり、加熱下にこれをポリオレフィン成形体に分散させても本発明の使用範囲の量ではポリオレフィン成形体の劣化や抗菌力の低下を全く起さない。
- (h) 本発明の抗菌ポリオレフィン成形体の抗菌力の経時変化は僅少である。

次に本発明の実施の態様を実施例により説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。本発明の実施例に示されたカビ抵抗性試験試験は ASTM G-21 の試験法に準拠して行われた。培地の組成としては  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (0.7g)、

特開昭62-241939 (5)

$K_2HPO_4$  (0.7g)、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (0.7g)、 $NH_4NO_3$  (1.0g)、 $NaCl$  (0.005g)、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (0.002g)、 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  (0.002g)、 $MnSO_4 \cdot 7H_2O$  (0.001g)、寡天 (15g)、および純水 1000ml よりなる培地を使用した。試験菌としては *Aspergillus niger* (ATCC 9642)、*Penicillium funiculosus* (ATCC 9644)、*Chaetomium globosum* (ATCC 6205)、*Trichoderma* T-1 (ATCC 9645)、および *Aureobasidium pullulans* (ATCC 9348) の5種を用い、これらの菌を混合接種した。培養は相対湿度 (R.H.) 85~95% で30日間実施して試験結果の評価を下記の5段階に別けて行った。

評 価	備 考
0	菌の発育がまったくない
1	わずかな発育 (10%以下)
2	すこし発育 (10~30%)
3	中間的な発育 (30~60%)
4	はげしく発育 (60~100%)

2%のNaAgCuZ (Z=A型ゼオライト) (ナトリウム型のA型ゼオライト (NaZ) のNa<sup>+</sup>の一部をAg<sup>+</sup>及びCu<sup>2+</sup>で置換して得た複合型ゼオライト) 活性化粉末を用いた。前者に対して後者の添加量をかえて1~5%に保つようにし、押出成形 (成形条件: 温度 240℃±10℃、圧力 110~120 kg/cm<sup>2</sup>、滞留時間 10~12分、能力 1.5kg/hr、スクリー 20rpm、押出機のスクリーの長さ (L) と直径 (D) の比  $L/D=25$ ) により抗菌能を有するHDPEモノフィラメントを作り、次いでこれを約9倍に延伸して410デニールのモノフィラメントとした。

最終的に得られた延伸されたモノフィラメントの強度や物性は満足すべきものであった。これを用いて、既述の方法により、抗菌力試験としての死滅率の測定を *Escherichia coli* ならびに *Staphylococcus aureus* の両菌を用いて実施した。試験結果は、第1表に記載された如く、何れもHDPEモノフィラメント (Ag=0.05~0.16%; Cu=0.09~0.26%) も充分な抗

さらに抗菌力の評価に関連して、細菌ならびに真菌の死滅率の測定が本発明のポリオレフィン成形体を用いて実施されたが、これは下記の方法によった。

細菌: 細菌懸濁液 ( $10^4$  個/ml) 1ml を被験物質懸濁液 (100mg/ml) 9ml の中へ注入混釈し、37℃、24時間作用させ、その0.1mlをMueller Hinton培地に分散させ37℃、24時間後生存個体数測定し、死滅率を求めた。

真菌: 菌子懸濁液 ( $10^4$  個/ml) 1ml を被験物質懸濁液 (100mg/ml) 9ml の中へ注入混釈し、30℃、24時間作用させ、その0.1mlをサロー寡天培地に分散させ30℃、48時間後生存個体数測定し、死滅率を求めた。

実施例 1

実施例1は抗菌能を有するHDPEモノフィラメントの試作例に関する。HDPEとしてはショウレックスF5012M (MI 1.2) を用い、一方抗菌性ゼオライトとしてはDav=2.3μm、含水率

菌力を発揮することが確認された。

第1表 HDPEモノフィラメントの抗菌力試験

試作番号	抗菌性ゼオライトの種類	フィラメント中の抗菌金属含有量 (%)	死滅率 (%)	
			<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
1	NaAgCuZ	Ag=0.0531% Cu=0.0968%	100	80
2	"	Ag=0.0827% Cu=0.137%	100	100
3	"	Ag=0.158% Cu=0.256%	100	100

実施例 2 及び 3

実施例2及び3は抗菌機能を有するプレート状のLDPE成形体の例に関するものである。実施例2に於ては抗菌性ゼオライトとしてNaAgCuZの活性化粉末 (Dav=2.3μm; 含水率約3.5%; A型ゼオライト) が使用され、一方、実施例3に於てはNaAgZnZの活性化粉末 (Dav=2.7μm; 含水率約3.8%; A型ゼオライト) が使用された。これらの抗菌性ゼオライトの活性化粉末は、LDPEに対して0.1~1%

の範囲になるように配合され、ブラバンダーにて処理（樹脂温度、185°～190℃；150rpm；13分）された。得られた上記の混合物は温度180°～186℃で2分間にわたり43kg/cm<sup>2</sup>で加圧されて直径20cmの円板（厚さ1mm）に成形された。上記円板中のNa Ag Cu ZおよびNa Ag Zn Zの両抗菌ゼオライトの含有量はどれも0.1～1%の範囲に設定された。

次に上記の試作円板を70×70mm（厚さ1mm）に切断した。これを用いて、既述の方法に従って、5種のカビの混合接種を行いカビ抵抗性試験をASTM G-21の方法により実施した。第2表および第3表記載の比較例1および2は何れも空試験に関するものであり、これらの試験片の調製は前述と全く同一の成形法により実施された。

第2表に示した如くAg=31ppm、Cu=72ppmを含有するNa Ag Cu Z-LDPE試験片（2-1）では評価は1であるが、これより高い含量のAg=330ppm、Cu=610ppmを含有する4-1試験片では評価は0で全くカビの発育が

見られないことが判明した。Na Ag Cu Zの代わりにNa Ag Zn Z抗菌性ゼオライトを含有するPE成形体では、第3表に示した如く、何れの試験片でも評価は0という好ましい値であり、Ag=250ppm、Zn=110ppmという低い含有量の成形体でも充分優れた抗菌効果が発揮されてカビの発育が全く見られないことが判明した。一方、5-1、6-1ならびに7-1と同一条件で行われた比較例2の空試験では評価は2であり、カビの発育が明らかに認められた。実施例2および3の結果より本発明の抗菌性を有するPE成形体のカビに対する抵抗力は極めて大きいことが明らかである。

第2表 LDPE成形体のカビ抵抗性試験  
試験片：プレート、70×70mm（厚さ1mm）；  
LDPE-Na Ag Cu Z

試作プレート の番号	抗菌薬剤の種類	試験片中の抗菌 金属の含有量	評価
2-1	Na Ag Cu Z	Ag=0.0031%； Cu=0.0072%	1
3-1	"	Ag=0.0015%； Cu=0.031%	1
4-1	"	Ag=0.033%； Cu=0.061%	0
比較例1	無添加	—	1

第3表 LDPE成形体のカビ抵抗性試験  
試験片：プレート、70×70mm（厚さ1mm）；  
LDPE-Na Ag Zn Z

試作プレート の番号	抗菌薬剤の種類	試験片中の抗菌 金属の含有量	評価
5-1	Na Ag Zn Z	Ag=0.0025%； Zn=0.011%	0
6-1	"	Ag=0.0081%； Zn=0.052%	0
7-1	"	Ag=0.016%； Zn=0.095%	0
比較例2	無添加	—	2

#### 実施例 4

本例は抗菌ならびに防カビ性を有するLDPEネットの例に関するものである。成形に際しては抗菌性ゼオライトとして複合型のNa Ag Cu Z（ZはA-型ゼオライト；（Ag+Cu）>0.01%（無水基準））が使用され、これらの成形体中の含

有量は 0.05 ~ 0.5% (無水基準) の範囲に設定された。LDPE-NaAgCuZの混合物には着色剤を予め混入して混練し、第1図に示した如き、厚さ1mmの緑色のネットを作成した。

作成されたネット中の抗菌性金属の含有量は下記の如くである。

T-1: Ag = 0% ; Cu = 0%

T-2: Ag = 0.0035% ; Cu = 0.0079%

T-3: Ag = 0.0069% ; Cu = 0.018%

T-4: Ag = 0.0167% ; Cu = 0.031%

なお、T-1ネットは本発明の抗菌剤を含まない空試験用の緑色ネットである。上記ネットは押出成形により成形された。即ちLDPE、着色剤およびNaAgCuZの活性化粉末 ( $H_2O < 4.5\%$ ;  $D_{av} = 3.7\mu m$ ) を押出機内で  $150^\circ \sim 200^\circ C$  で20分間処理して押出成形した。

第4表は実施例4で得られたLDPEネットの抗菌力試験に関するものである。即ち抗菌力試験としての死滅率の測定を、既述の方法により、*Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*,

*Escherichia coli*, *Vibrio parahaemolyticus*, および *Staphylococcus aureus* の5種について行った。T-2, T-3及びT-4のいずれのLDPEネットも細菌や真菌に対して第4表に示すような抗菌能力を有することが認められた。なおT-2およびT-3ネットは、食中毒関連菌の *Vibrio parahaemolyticus* に対しても抗菌効果を発揮することが確認された。T-1は、本発明の抗菌ビオライトを含有しないLDPEネットは表に示す *Aspergillus niger* 及び表には示さなかった *Staphylococcus aureus* に対する死滅率の測定結果から微生物に対して抗菌効果を殆んど発揮しないことが判った。

第4表 LDPEネットの抗菌力(単位%)

試作ネット 番号	<i>Aspergillus flavus</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Vibrio parahaemolyticus</i>	<i>Staphylo- coccus aureus</i>
T-1(Blank)		6			7
T-2	52	45	50	96	61
T-3	55	50	99	51	57
T-4	67	70	98		60

次に本発明の抗菌ならびに防カビ能を有するPE成形体よりの抗菌金属の溶出について述べる。本発明のPE成形体の特徴や利点は前述した如くであるが、抗菌金属の成形体よりの溶出が極めて僅少である点は特記すべき事項の一つである。ここに一例をあげて説明する。実施例4で試作された抗菌ビオライト含有のLDPEネット(T-2およびT-4)よりの銀および銅の溶出の状態について述べる。T-2およびT-4のネットをいずれも  $70 \times 20mm$  の形状に切断して溶出試験用サンプルとしてそれぞれT-2' およびT-4' を調製した。上記サンプルを三角フラスコに入れた水道水 500ml に浸漬した(0.5g ネット/500 ml 水道水)。上記の三角フラスコを密栓し、 $15^\circ \sim 20^\circ C$  に保ち、時々攪拌を行った。水相を所定の時間に採取して、ネットよりの抗菌性金属(AgおよびCu)の溶出の経時変化を測定した。但し、使用した水道水の主な組成は下記の如くである。 $Ca = 4.2ppm$ ;  $Mg = 3.2ppm$ ;  $Cl = 4.0ppm$ ;  $pH = 7.03$



水溶液相の抗菌金属の経時変化を第5表に示す。T-2' および T-4' よりの Ag と Cu の水溶液相への溶出量はどれも僅少である。500時間経過時点で T-2' に於ては水溶液相中の  $Ag = 9$  ppb、 $Cu = 21$  ppb に過ぎず、一方、T-4' では  $Ag = 27$  ppb、 $Cu = 33$  ppb に過ぎない。これより見ても本発明の抗菌ならびに防カビ能を有する PE 成形体の安全性は極めて高く、溶出にもとづく抗菌イオンの毒性の問題は殆んど起らないことが判明する。

第5表 LDPEネットよりの抗菌性金属の溶出試験  
試験片の形状：70×20mm（厚さ1mm）

試料番号	溶出金属	経過時間		
		10	100	500
T-2'	Ag	< 0.5	3	9
	Cu	3	9	21
T-4'	Ag	4	12	27
	Cu	8	16	33

実施例 5

った溶融状態の混合物は5のダイス(0.8mm×20mm)を通過して下方に向かってPP系(マレチ系)となつて出てくる。これは撹取り機にて200m/min.の速さで撹り取られた。次に未延伸のPP系を湯とうした湯中に通して約4倍強に延伸して約30mmの太さを有する系とした。

延伸された系は充分の強度を有することが確認された。これにおける抗菌試験としての死滅率の測定を細菌および真菌を用いて実施した。

測定結果を第6表に示した。本発明の抗菌性ゼオライト含有PP系はStaphylococcus aureus, Escherichia coliやPseudomonas aeruginosa等の細菌に対して抗菌効果が極めて大であり、またAspergillus niger等のカビ類に対しても有効なことが判明した。

実施例5は、本発明の抗菌性ゼオライトを含有するPP系の例に関するものである。第2図に示す小型紡糸試験機のホッパー(7)に、活性化したNa Ag Cu Z抗菌性ゼオライト(ゼオライト固体：A型：Dav=1.5μm；H<sub>2</sub>O<3.5%)とPP樹脂の混合物を投入した(1-A)。一方、活性化したNa Ag Cu Z (Dav=1.5μm；H<sub>2</sub>O<3.5%)を予めPP素材と加熱下に混和してペレット状のNa Ag Cu Z・PP含有体を作り、これとPP樹脂素材の残部を混合したものをホッパーに投入する方法も実施した(1-B)。前記の何れの方法に於ても、混合物中のNa Ag Cu Zの含有量を無水基準で0.5~0.6%間に設定した。紡糸運転時のヒーター部1、2、及び3の温度は、1は160℃、2は200℃、3は230℃、ヘッド部4の温度は240℃であった。ホッパー7より投入された混合素材はエクストルーダーで次第に加熱され、加圧溶解されながらヘッド部4に送られて行く。本実施例での滞留時間は6~10分、圧力は80~130 kg/cm<sup>2</sup>であった。ヘッド部4に入

第6表 死滅率の測定

試作された系の番号	使用された抗菌性ゼオライトの種類	系中の抗菌金属の含有量(%)	死滅率の測定(%)			
			Staphylo- coccus aureus	Escherichia coli	Pseudomonas aeruginosa	Aspergillus niger
1-A	NaAgCuZ (粉末)	Ag=0.020; Cu=0.038	100	100	100	37
1-B	NaAgCuZ- PP含有体 (ペレット)	Ag=0.018; Cu=0.030	97	100	100	1

## 実施例 6

実施例6は抗菌性ゼオライトを含有するPPフィルムの例に関するものである。A型ゼオライトのナトリウム交換型の一部をAg<sup>+</sup>およびZn<sup>2+</sup>で置換した複合型のNa-Ag-Zn-Z抗菌性ゼオライトの活性化粉末(D<sub>av</sub>=2.8μm; H<sub>2</sub>O<4%)とPP素材を混合して混合物中の前者の含有量を約1%とした後、シリンダーの加熱温度を180°~230℃、ダイス出口のそれを200°~225℃に保ち、またスクリュウの回転数を20rpmに保って、インフレーション成形法により厚さ50~60μmのフィルムを作った。得たフィルムを100×100mmの形状に切断し死滅率の測定を既述の方法に従って行った。結果を第7表に示す。Ag=0.045%、Zn=0.087%を含有するPPフィルム2-Aは*Escherichia coli*や*Staphylococcus aureus*に対して100%の死滅率を示しており、一方*Aspergillus niger*に対しての死滅率は57%で依然抗菌効果があることを示している。2-Bは空試験である。抗菌性ゼオライ

トを含まぬPPフィルム2-Bの抗菌力は本発明の抗菌PPフィルムのそれに比較して極端に小さいことが判明した。

第7表 死滅率の測定

試験片: PPフィルム; 形状 100×100mm

試験片の番号	抗菌性ゼオライト	フィルム中の抗菌金属		死滅率 (%)	
		Ag %	Zn %	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i> / <i>Aspergillus niger</i>
2-A	NaAgZnZ	0.045	0.087	100	100 / 57
2-B	無添加	-	-	-	37 / 12

(比較例)

## 実施例 7

実施例7は本発明の抗菌性ゼオライトを含有するプレート状PP成形体の作成及びその抗菌試験に関するものである。抗菌性ゼオライトとしては銀亜鉛複合型の抗菌ゼオライト(Na-Ag-Zn-Z: Z=A型ゼオライト)の350℃活性化粉末(D<sub>av</sub>=1.4μm; H<sub>2</sub>O<2.5%)と市販のPP素材の一定量を配合し、得られた混合物を165°~180℃の温度域で加熱下に混合して均質物とした。これを用いて20~25kg/cm<sup>2</sup>の加圧下に圧縮成形を実施し、厚さ2.5mmの成形体を得た。第8表の3-1では上記の抗菌性ゼオライトの添加量はほぼ5%に、また3-2ではそれが約1%となるよう調節した。

試作された成形体を、50×50mm(厚さ2.5mm)のプレート状に切断して抗菌試験用の試験片を調製した。表中の3-Bは空試験用の試験片であり、これには抗菌性ゼオライトは含有されていない。上記の試験片を使用して、既述のASTM G-21の方法に従って、カビ抵抗試験を実施した。

3-1 (Ag = 0.125% : Zn = 0.904%) およ  
び 3-2 (Ag = 0.024% : Zn = 0.215%) 試  
験片では全くカビの発育が見られず、本発明の抗  
菌性ゼオライト含有のPP成形体は優れた抗菌力  
を有することが確認された。一方3-BLではカ  
ビの発育が見られ、その評価は1であった。こ  
れらの比較よりも本発明の抗菌性のPP成形体の  
抗菌効果の大きいことは明白である。

第8表 カビ抵抗試験

試験片：PP成形体50×50mm（厚さ2.5mm）

試験片 の番号	抗 菌 性 ゼオライト	試験片中の抗菌 金属量 (%)	評 価
3-1	Na Ag Zn Z	Ag = 0.125 : Zn = 0.904	0
3-2	"	Ag = 0.024 : Zn = 0.215	0
3-BL	無 添 加	- : -	1

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の抗菌性ゼオライト含有の緑色  
LDPEネット（厚さ1mm）の平面及び断面図で  
ある。図中の数字は寸法（mm）を示す。

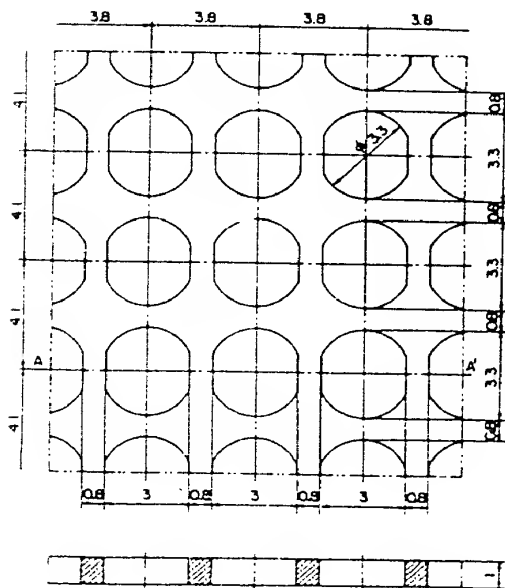
第2図は本発明で用いた小型紡糸試験機の原理  
を示す略図である。1、2、および3はヒーター  
であり、4はヘッド部である。5は紡糸用のダイ  
ス、6はスクリーン回転用のモータ、7はホッパ  
ーである。

出 願 人：品 川 燃 料 株 式 会 社  
： 鍾 紡 株 式 会 社  
： 株式会社 荻 原 技 研

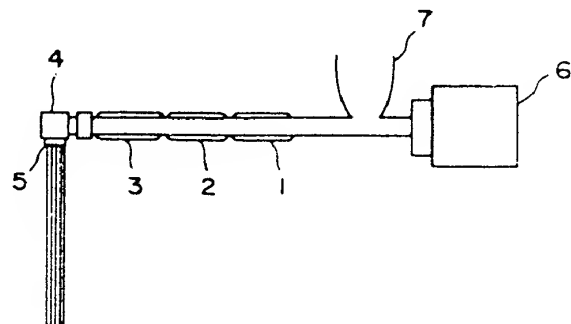
代 理 人：松 井 光 夫



第1図



第2図



特開昭62-241939 (11)

第1頁の続き

⑤Int. Cl. *	識別記号	庁内整理番号
C 08 K 3/34	C A G	A-6791-4L
D 01 F 6/46		C-8521-4L
// D 06 M 21/00		

### 手続補正書

昭和61年6月27日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1 事件の表示

昭和61年特許願第84042号

2 発明の名称

抗菌ならびに防カビ能を有するポリオレフィン系  
樹脂成形体及びその製造方法

3 補正をする者

事件との関係：特許出願人

住所 東京都港区海岸1丁目4番22号

名称 品川 燃料 株式会社 (外2名)

4 代理人

〒105  
住所 東京都港区虎ノ門1-25-11 道慈ビル 201号室

氏名 (8554) 弁護士 松井 光夫

5 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容 別紙の通り

(1)明細書第4頁第5行目の

「酸化防止剤紫外線吸収」を

「酸化防止剤、紫外線吸収」に訂正する。

(2)同上第5頁第17行目の

「脂肪酸、誘導体」を

「脂肪酸誘導体」に訂正する。

(3)同上、下記の頁・行に現れる

「抗菌ゼオライト」を

「抗菌性ゼオライト」に訂正する。

頁	行
---	---

7	19
---	----

12	6、10~11、12~13
----	---------------

(4)同上第15頁第9行目の

「Trichoderma I-1」を

「Trichoderma I-1」に訂正する。

(5)同上第17頁第1~2行目の

「(Z-A型……(ナトリウム」を

「(Z-A型ゼオライト：ナトリウム」に訂  
正する。」

(6)明細書第24頁第1行目の

「Eschrichia coli」を

「Escherichia coli」に訂正する。

(7)同上第25頁第4表中の

「Eschrichia coli」を

「Escherichia coli」に訂正する。

(8)同上第27頁第5表を下記の如く訂正する。

「

第5表 LDPEネットよりの抗菌性金属の溶出試験  
試験片の形状：70×20mm（厚さ1mm）

試料番号	溶出金属 (ppb)	経過時間(hrs)		
		10	100	500
T-2'	Ag	< 0.5	3	9
	Cu	3	9	21
T-4'	Ag	4	12	27
	Cu	8	16	33

」

(9)同上第29頁第6行目の

「m」を削除する。